

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001623

International filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-056659  
Filing date: 01 March 2004 (01.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP 2005/001623

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

27. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   3 月   1 日  
Date of Application:

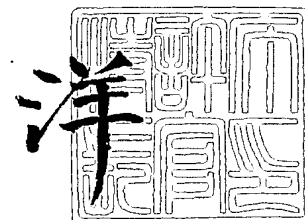
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 5 6 6 5 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 5 6 6 5 9 ]

出   願   人            長 瀬 産 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月   4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 8 2 2 8

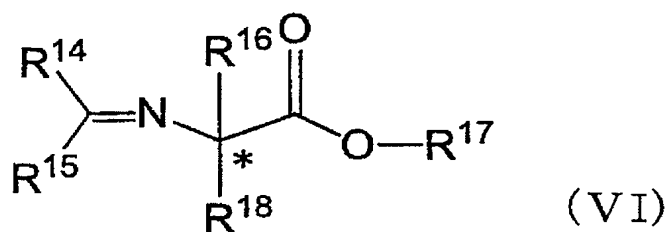
【書類名】 特許願  
【整理番号】 0456JP01  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 京都府京都市左京区北白川追分町 京都大学大学院理学研究科化学専攻有機合成化学研究室内  
    【氏名】 丸岡 啓二  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000214272  
    【氏名又は名称】 長瀬産業株式会社  
    【代表者】 長瀬 洋  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 094283  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (V I) で表される化合物:

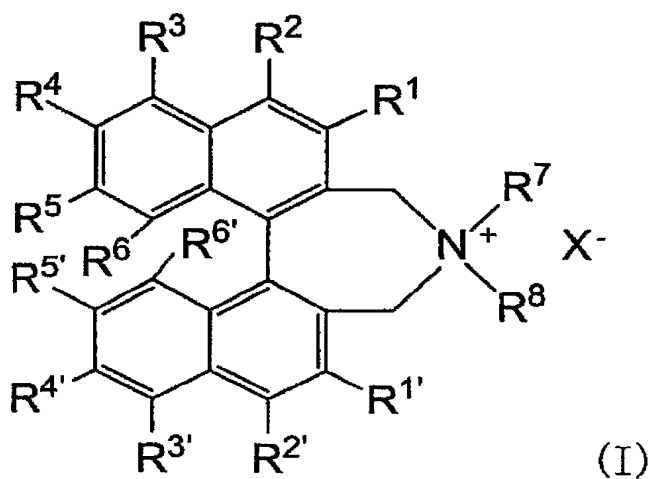
【化 1】



を立体選択的に製造するための方法であって、

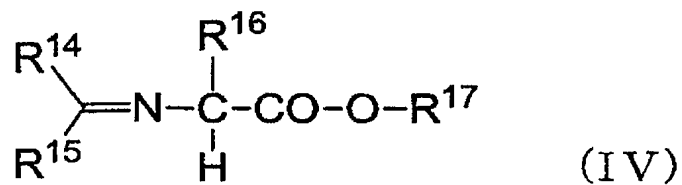
軸不斉に関して純粋な式 (I) :

【化 2】



で表される化合物を相間移動触媒として用い、式 (I V) で表される化合物:

【化 3】



を、媒体中、無機塩基の存在下、式 (V) の化合物:

【化 4】



でアルキル化する工程、を包含し、

ここで、式 (I) において、

$R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^2$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^3$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^4$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^5$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^6$  および  $R^{6'}$  は、それぞれ独立して、

- (i) 水素原子；
  - (ii) アミド基；
  - (iii) シアノ基；
  - (iv) ニトロ基；
  - (v) カルバモイル基；
  - (vi)  $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基；
  - (vii)  $N$ 、 $N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基；
  - (viii)  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)；
  - (ix) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_1 \sim C_6$  のアルキル基；
  - (x) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_6$  のアルケニル基；
  - (xi) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_6$  のアルキニル基；
  - (xii) アラルキル基であって、ここで、該アラルキル基を構成するアリール部分が、
    - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、
    - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、
    - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、
    - シアノ基、
    - アミド基、
    - ニトロ基、
    - カルバモイル基、
    - $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、
    - $N$ 、 $N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、
    - $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)
- 、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アラルキル基；

(xiii) ヘテロアリール部分を有するヘテロアラルキル基であって、ここで、該ヘテロアリール部分が、

- 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、
  - シアノ基、
  - アミド基、
  - ニトロ基、
  - カルバモイル基、
  - $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、
  - $N$ 、 $N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、
  - $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)
- 、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアラルキル基；

(xiv) アリール基であって、ここで、該アリール基が、  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバ  
 モイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N, N$ -ジ  $(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$   
 カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim$   
 $C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
 シアノ基、  
 アミド基、  
 ニトロ基、  
 カルバモイル基、  
 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $N, N$ -ジ  $(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)  
 、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基；な  
 らびに

(xv) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバ  
 モイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N, N$ -ジ  $(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$   
 カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim$   
 $C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
 シアノ基、  
 アミド基、  
 ニトロ基、  
 カルバモイル基、  
 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $N, N$ -ジ  $(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)  
 、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール  
 基；

からなる群より選択される基であり、

$R^7$  および  $R^8$  はそれぞれ独立して、

(i) 分岐または環を形成していてもよく、および/またはハロゲン原子で置換されてい  
 てもよい、 $C_1 \sim C_{12}$  のアルキル基；

(ii) 分岐または環を形成していてもよく、および/またはハロゲン原子で置換されてい  
 てもよい、 $C_2 \sim C_{12}$  のアルケニル基；

(iii) 分岐または環を形成していてもよく、および/またはハロゲン原子で置換されて  
 いてもよい、 $C_2 \sim C_{12}$  のアルキニル基；

(iv) アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバ  
 モイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N, N$ -ジ  $(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$   
 カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim$

C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
 シアノ基、  
 アミド基、  
 ニトロ基、  
 カルバモイル基、  
 N-(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 N, N-ジ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 -NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)  
 、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基；

(v) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N-(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、N, N-ジ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または -NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N-(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

-NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)

、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基；

(vi) -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> OCONR<sup>10</sup> R<sup>11</sup> (ここで、R<sup>10</sup> および R<sup>11</sup> はそれぞれ独立して、

(1) 水素原子、

(2) 分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

(3) 分岐または環を形成していてもよい、C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> のアルケニル基；

(4) 分岐または環を形成していてもよい、C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> のアルキニル基；

(5) アラルキル基であって、該アラルキル基を構成するアリール部分が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N-(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、N, N-ジ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または -NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N-(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

-NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)、および

## ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アラルキル基；

(6)ヘテロアリール部分を有するヘテロアラルキル基であって、該ヘテロアリール部分が、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

$N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、

$N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、

$-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

## ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアラルキル基；

(7)アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

$N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、

$N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、

$-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

## ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(8)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、



N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 -NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、

からなる群より選択される基であり、そして n は 1 から 12 の整数である) ;

(vii) - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> CONR<sup>1 2</sup> R<sup>1 3</sup> (ここで、R<sup>1 2</sup> および R<sup>1 3</sup> はそれぞれ独立して、

(1) 水素原子、

(2) 分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

(3) アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基; N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または -NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

-NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基; N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または -NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

-NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、

からなる群より選択される基であり、そして n は 1 から 12 の整数である) ;

(viii) - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> NR<sup>1 2</sup> CO R<sup>1 3</sup> (ここで、R<sup>1 2</sup> および R<sup>1 3</sup> はそれぞれ独

立して、

- (1) 水素原子、
- (2) 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、
- (3) アリール基であって、該アリール基が
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、
  - シアノ基、
  - アミド基、
  - ニトロ基、
  - カルバモイル基、
  - $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、
  - $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、
  - $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

- (4) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、
  - シアノ基、
  - アミド基、
  - ニトロ基、
  - カルバモイル基、
  - $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、
  - $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、
  - $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、

からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である)；

(ix)  $-(CH_2)_n NR^{12} R^{13}$  (ここで、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  はそれぞれ独立して

- (1) 水素原子、
- (2) 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、
- (3) アリール基であって、該アリール基が
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C$

1 ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
 シアノ基、  
 アミド基、  
 ニトロ基、  
 カルバモイル基、  
 N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 -NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基であ  
 る)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、な  
 らびに

(4) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カ  
 ルバモイル基、N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基; N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> ア  
 ルキル) カルバモイル基、または -NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C  
 1 ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

-NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基であ  
 る)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール  
 基、

からなる群より選択される基であり、そして n は 1 から 12 の整数である) ;

(x) - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> Y-OR<sup>1 2</sup> (ここで、Y は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> の二価  
 の飽和炭化水素基であり、R<sup>1 2</sup> は、

(1) 水素原子、

(2) 分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

(3) アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カ  
 ルバモイル基、N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基; N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> ア  
 ルキル) カルバモイル基、または -NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C  
 1 ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

-NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基であ  
 る)、および

## ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも1つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、

分岐していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルコキシ基、

分岐していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N-(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル)カルバモイル基；N，N-ジ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル)カルバモイル基、または-NHCOR<sup>9</sup>（ここで、R<sup>9</sup>は分岐していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基である）で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N-(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル)カルバモイル基、

N，N-ジ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル)カルバモイル基、

-NHCOR<sup>9</sup>（ここで、R<sup>9</sup>は分岐していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基である）、および

## ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも1つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、

からなる群より選択される基であり、そしてnは1から12の整数である）；

(xi)-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OR<sup>12</sup>（ここで、R<sup>12</sup>は、

(1)水素原子、

(2)分岐していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、

(3)アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、

分岐していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルコキシ基、

分岐していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N-(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル)カルバモイル基；N，N-ジ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル)カルバモイル基、または-NHCOR<sup>9</sup>（ここで、R<sup>9</sup>は分岐していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基である）で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N-(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル)カルバモイル基、

N，N-ジ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル)カルバモイル基、

-NHCOR<sup>9</sup>（ここで、R<sup>9</sup>は分岐していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基である）、および

## ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも1つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、

分岐していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルコキシ基、

分岐していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N-(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル)カルバモイル基；N，N-ジ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル)カルバモイル基、または-NHCOR<sup>9</sup>（ここで、R<sup>9</sup>は分岐していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基である）で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、  
 アミド基、  
 ニトロ基、  
 カルバモイル基、  
 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $N, N\text{-ジ}(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $-NHCO R^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、

からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である) ;

(xii)  $-(CH_2)_n-S-R^{1,2}$  (ここで、 $R^{1,2}$  は、

(1) 水素原子、

(2) 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

(3) アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基;  $N, N\text{-ジ}(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、または  $-NHCO R^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

$N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、

$N, N\text{-ジ}(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、

$-NHCO R^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基;  $N, N\text{-ジ}(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、または  $-NHCO R^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

$N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、

$N, N\text{-ジ}(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、

$-NHCO R^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール

基、

からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である) ;

(xiii) - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - SO - R<sup>1 2</sup> (ここで、R<sup>1 2</sup> は、

(1) 水素原子、

(2) 分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

(3) アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N - (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基; N, N - ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または -NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N - (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N - ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

-NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) 、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N - (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基; N, N - ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または -NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N - (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N - ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

-NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) 、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、

からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である) ; ならびに

(xiv) - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - SO<sub>2</sub> - R<sup>1 2</sup> (ここで、R<sup>1 2</sup> は、

(1) 水素原子、

(2) 分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

(3) アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N - (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基; N, N - ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> ア

ルキル) カルバモイル基、または  $\text{-NHCO R}^9$  (ここで、 $\text{R}^9$  は分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル) カルバモイル基、

$\text{-NHCO R}^9$  (ここで、 $\text{R}^9$  は分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基、

分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N- ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル) カルバモイル基; N, N-ジ ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $\text{-NHCO R}^9$  (ここで、 $\text{R}^9$  は分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル) カルバモイル基、

$\text{-NHCO R}^9$  (ここで、 $\text{R}^9$  は分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基である)、および

ハロゲン原子

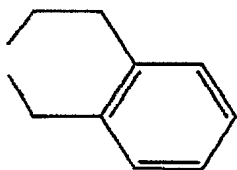
からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、

からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である) ;

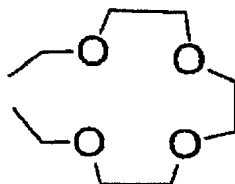
からなる群より選択される基であるか、あるいは、

$\text{R}^7$  および  $\text{R}^8$  は一緒になって、 $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-}$  (ここで、 $m$  は 2 から 8 の整数である) ;

#### 【化 5】



; および



;

からなる群より選択される二価の基であり、そして

$\text{X}^-$  は、ハロゲン化物アニオンであり、

式 (I V) および式 (V I) において、

$\text{R}^{14}$  および  $\text{R}^{15}$  は、それぞれ独立して、

(i) 水素原子; あるいは

(ii) 分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基か、分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{45}$  ア

ルコキシ基か、またはハロゲン原子かで置換されていてもよい、アリール基；であり、ただし  $R^{14}$  および  $R^{15}$  がともに水素原子である場合を除き、 $R^{16}$  は、

- (i) 水素原子；
  - (ii) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_1 \sim C_{10}$  のアルキル基；
  - (iii) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_6$  のアルケニル基；
  - (iv) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_6$  のアルキニル基；
  - (v) アラルキル基であって、該アラルキル基を構成するアリール部分が
    - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、
    - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、
    - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、
    - シアノ基、
    - アミド基、
    - ニトロ基、
    - カルバモイル基、
    - $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、
    - $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、
    - $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)
- 、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アラルキル基；

- (vi) ヘテロアリール部分を有するヘテロアラルキル基であって、該ヘテロアリール部分が

- 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、
  - シアノ基、
  - アミド基、
  - ニトロ基、
  - カルバモイル基、
  - $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、
  - $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、
  - $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)
- 、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアラルキル基；

- (vii) アリール基であって、該アリール基が
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、



シアノ基、  
 アミド基、  
 ニトロ基、  
 カルバモイル基、  
 N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 -NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)

、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基；ならびに

(viii) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または -NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

-NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)

、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基；

からなる群より選択される基であり、

R<sup>17</sup> は、分岐または環を形成していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキル基であり、

式 (V) および式 (VI) において、

R<sup>18</sup> は、

(i) 分岐または環を形成していてもよい、C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> アルキル基；

(ii) 分岐または環を形成していてもよい、C<sub>3</sub> ~ C<sub>9</sub> のアリル基または置換アリル基；

(iii) 分岐または環を形成していてもよい、C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> のアルケニル基；

(iv) 分岐または環を形成していてもよい、C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> のアルキニル基；

(v) アラルキル基であって、該アラルキル基を構成するアリール部分が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または -NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

—NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)  
、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アラルキル基；  
(vi) ヘテロアリール部分を有するヘテロアラルキル基であって、該ヘテロアリール部分が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N—(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基；N, N—ジ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または—NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N—(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N—ジ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

—NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)

、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアラルキル基；

(vii) アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N—(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、N, N—ジ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または—NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N—(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N—ジ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

—NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)

、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基；

(viii) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N—(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、N, N—ジ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または—NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、  
N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
-NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)、および

ハロゲン原子  
からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基；ならびに

(ix) 分岐していてもよい、C<sub>3</sub> ~ C<sub>9</sub> のプロパルギル基または置換プロパルギル基；  
からなる群より選択される基であり、

式 (V) において、  
W は、脱離能を有する官能基であり、  
式 (VI) において

\* は、新たに生成する不斉中心を示し、そして  
該式 (IV) で表される化合物 1 モルに対し、該式 (I) で表される化合物が、0.001 モル% から 0.1 モル% の割合で使用される、方法。

【請求項 2】

前記式 (I) で表される化合物の R<sup>1</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>3'</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>4'</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>5'</sup>、R<sup>6</sup> および R<sup>6'</sup> が、それぞれ独立して、

水素原子；ならびに

アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または -NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

-NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)

、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基；  
からなる群より選択される基である、請求項 1 に記載の方法。

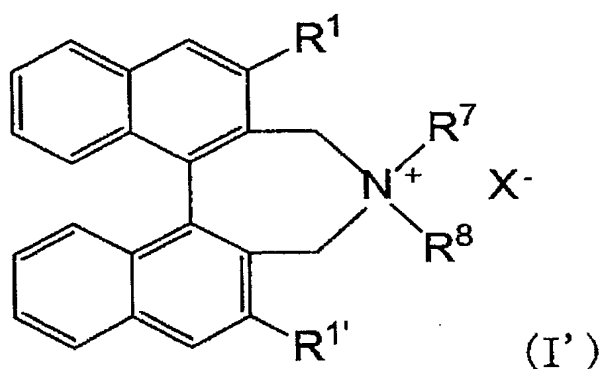
【請求項 3】

前記式 (I) で表される化合物の R<sup>1</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>3'</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>4'</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>5'</sup>、R<sup>6</sup> および R<sup>6'</sup> が、それぞれ独立して、水素原子、フェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、2-ニトロフェニル基、3-ヒドロキシメチルフェニル基、および 3, 5-トリフルオロメチルフェニル基からなる群より選択される基である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記式 (I) で表される化合物が、以下の式 (I') :

## 【化6】



(ここで、 $R^1$  および  $R^{1'}$  は、それぞれ独立して、水素原子、フェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、2-ニトロフェニル基、3-ヒドロキシメチルフェニル基、および3, 5-トリフルオロメチルフェニル基からなる群より選択される基であり、そして  $R^7$ 、 $R^8$  および  $X^-$  は、それぞれ独立して、請求項1と同様に定義される基である) で表される化合物である、請求項3に記載の方法。

## 【請求項5】

前記式 (I) で表される化合物の  $R^7$  および  $R^8$  がそれぞれ独立して、分岐または環を形成していてもよい、 $C_1 \sim C_{12}$  のアルキル基である、請求項1に記載の方法。

## 【請求項6】

前記式 (I) で表される化合物の  $R^7$  および  $R^8$  がそれぞれ独立して、メチル基、エチル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $n$ -デシル基、およびシクロヘキシル基からなる群より選択される基である、請求項5に記載の方法。

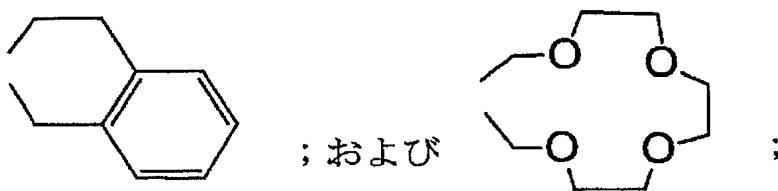
## 【請求項7】

前記式 (I) で表される化合物の  $R^7$  および  $R^8$  がともに同一である、請求項6に記載の方法。

## 【請求項8】

前記式 (I) で表される化合物の  $R^7$  および  $R^8$  が一緒になって、 $-(CH_2)_m-$  (ここで、 $m$  は2から8の整数である) ；

## 【化7】



からなる群より選択される二価の基を表す、請求項1に記載の方法。

## 【請求項9】

前記式 (I V) で表される化合物1モルに対し、前記式 (I) で表される化合物が、0.005モル%から0.05モル%の割合で使用される、請求項1に記載の方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】軸不斉を有する光学活性な4級アンモニウム塩を用いた $\alpha$ -アミノ酸誘導体の製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、軸不斉を有する光学活性な4級アンモニウム塩を相間移動触媒として用いた光学活性な $\alpha$ -アミノ酸誘導体の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

式 $\text{H}_2\text{NCH(R)COOH}$ で表される $\alpha$ -アルキル- $\alpha$ -アミノ酸は、天然に存在する非常に重要なアミノ酸である。 $\alpha$ -アルキル- $\alpha$ -アミノ酸の大部分は、 $\alpha$ 位炭素においてL立体配置を有するL体として、動物、植物、微生物などに存在し、このL体はポリペプチド鎖を構成し得る。一方、D体は、植物、菌類、微生物中に非タンパク性の化合物として存在している。これらの $\alpha$ -アルキル- $\alpha$ -アミノ酸に対して、立体化学的に安定な炭素中心を有し、そしてペプチドに組込まれ得る $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジアルキル- $\alpha$ -アミノ酸は、特別な役割を果たすことで近年注目されている化合物である（非特許文献1および2）。例えば、増強された特性を有するペプチド、有効な酵素インヒビター、および種々の生物学的活性を有する化合物の合成用のキラル構築物ブロックなどとしての利用が考えられる。このような $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジアルキル- $\alpha$ -アミノ酸は、触媒不斉合成により調製できると考えられるが、現在のところ、その有効な調製方法は見出されていない。

## 【0003】

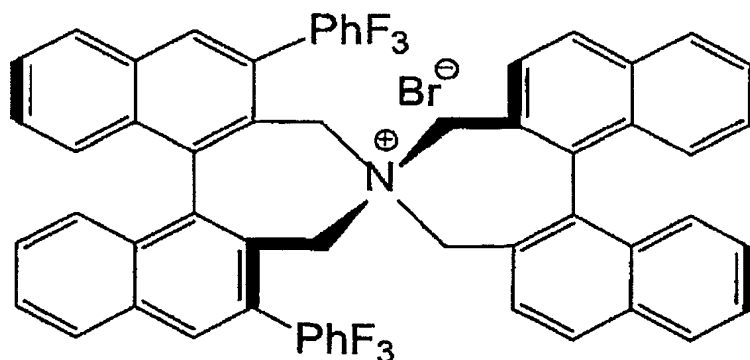
例えば、キラル相間移動触媒は、プロセス化学への適用が容易であるため、触媒不斉合成の分野で重要性が高まっている。これまでに、主としてシンコナアルカロイド誘導体を使用して、有効な相間移動触媒の設計についての多くの研究が行われ、多くの有用な方法が報告されている（例えば、非特許文献3および4参照）。しかし、このような相間移動触媒を用いる場合、ハロゲン系溶媒を使用すること、反応に長時間を要すること、低温条件が必要であることなどの種々の問題があった。上記の $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジアルキル- $\alpha$ -アミノ酸の合成においても、このようなシンコナアルカロイド由来のキラル相間移動触媒はあまり有用ではない。

## 【0004】

本発明者らは、軸不斉を有する光学活性な4級アンモニウム塩を調製し、上記 $\alpha$ -アミノ酸を立体選択的に合成する相間移動触媒として利用できることを明らかにした（特許文献1および2、非特許文献5参照）。例えば、以下の式：

## 【0005】

## 【化1】



## 【0006】

（ここで、 $\text{PhF}_3$  は 3, 4, 5-トリフルオロフェニル基を表す）

で表されるスピロ型の化合物は、グリシン誘導体の不斉二重アルキル化および $\alpha$ -アルキル- $\alpha$ -アミノ酸誘導体の不斉モノアルキル化を行うために非常に有効である。しかし、このようなスピロ型触媒の調製には、多くの工程が必要であり、例えば、入手が容易なキラルピナフチルを出発原料とする場合、11もの工程を要する。このように、調製に非常に手間がかかり、コスト高となることが重大な欠点である。

【特許文献1】特開2001-48866号公報

【特許文献2】特開2003-81976号公報

【非特許文献1】ベリアー, ティー. (Bellier, B.) ら, 「ジャーナル・オブ・メディシナル・ケミストリー (J. Med. Chem.)」, 1997年, 40巻, p. 3947

【非特許文献2】モーゼル, イー. (Mosse, E.) ら, 「テトラヘドロン・アシンメトリー (Tetrahedron Asymmetry)」, 1997年, 8巻, p. 1305

【非特許文献3】シオイリ, ティー. (Shioiri, T.) ら, 「スティミュレーティング・コンセプツ・イン・ケミストリー (Stimulating Concepts in Chemistry)」, ボグトル, エフ. (Vogtle, F.) ら編, ウィリー・ブイシーエイチ (WILEY-VCH): ワインハイム (Weinheim), 2000年, p. 123

【非特許文献4】オドンネル, エム. ジェイ. (O'Donnell, M. J.)、  
「アルドリヒミカ・アクタ (Aldrichimica Acta)」, 2001年, 34巻, p. 3

【非特許文献5】オオイ, ティー. (Ooi, T.) ら, 「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミストリー・ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.)」, 2000年, 122巻, p. 5228

【非特許文献6】セキ, エム. (Seki, M.) ら, 「シンセシス (Synthesis)」, 2000年, p. 1677

【非特許文献7】オオイ, ティー. (Ooi, T.) ら, 「ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J. Org. Chem.)」, 2003年, 68巻, p. 4577

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、より少ない工程で製造可能な、単純化された構造を有するキラル相間移動触媒の有効量を用いて、より効率良く光学活性な $\alpha$ -アミノ酸誘導体を得ることを目的とする。

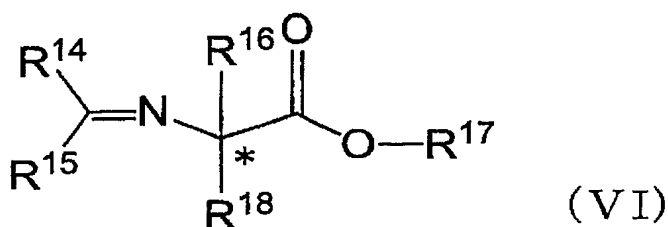
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、式(VI)で表される化合物：

【0009】

【化2】

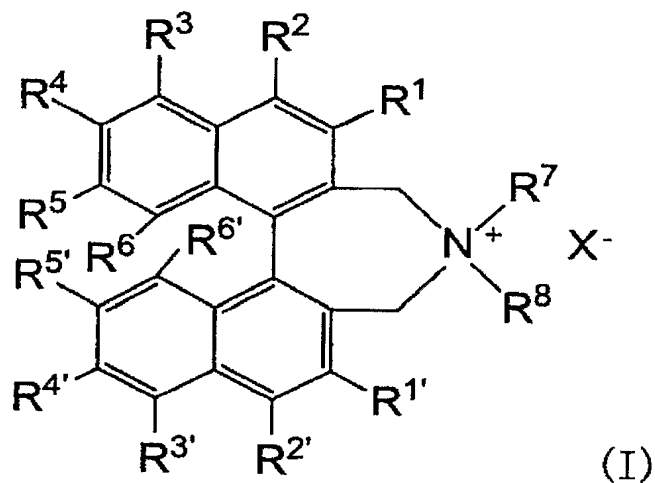


【0010】

を立体選択的に製造するための方法であって、  
軸不斉に関して純粋な式 (I) :

【0011】

【化3】

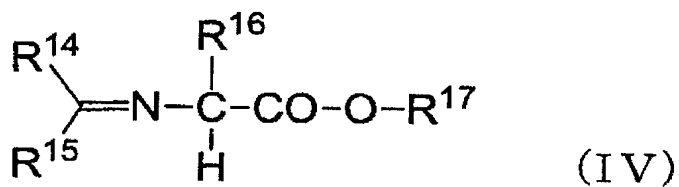


【0012】

で表される化合物を相間移動触媒として用い、式 (IV) で表される化合物 :

【0013】

【化4】



【0014】

を、媒体中、無機塩基の存在下、式 (V) の化合物 :

【0015】

【化5】



【0016】

でアルキル化する工程、を包含し、

ここで、式 (I) において、  
 $R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^2$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^3$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^4$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^5$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^6$  および  
 $R^{6'}$  は、それぞれ独立して、

- (i) 水素原子 ;
- (ii) アミド基 ;
- (iii) シアノ基 ;

- (iv) ニトロ基;
- (v) カルバモイル基;
- (vi)  $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基;
- (vii)  $N, N\text{-ジ}(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基;
- (viii)  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である);
- (ix) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_1 \sim C_6$  のアルキル基;
- (x) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_6$  のアルケニル基;
- (xi) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_6$  のアルキニル基;
- (xii) アラルキル基であって、ここで、該アラルキル基を構成するアリール部分が、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N, N\text{-ジ}(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、
  - シアノ基、
  - アミド基、
  - ニトロ基、
  - カルバモイル基、
  - $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、
  - $N, N\text{-ジ}(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、
  - $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)

、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アラルキル基;

- (xiii) ヘテロアリール部分を有するヘテロアラルキル基であって、ここで、該ヘテロアリール部分が、

- 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、
- 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、
- 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N, N\text{-ジ}(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、
- シアノ基、
- アミド基、
- ニトロ基、
- カルバモイル基、
- $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、
- $N, N\text{-ジ}(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、
- $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)

、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアラルキル基;

- (xiv) アリール基であって、ここで、該アリール基が、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N, N\text{-ジ}(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$



ル) カルバモイル基、または  $\text{-NHCO R}^9$  (ここで、 $\text{R}^9$  は分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル) カルバモイル基、

$\text{-NHCO R}^9$  (ここで、 $\text{R}^9$  は分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基である)

、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基；ならびに

(xv) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基、

分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N- ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル) カルバモイル基、N, N-ジ ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $\text{-NHCO R}^9$  (ここで、 $\text{R}^9$  は分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル) カルバモイル基、

$\text{-NHCO R}^9$  (ここで、 $\text{R}^9$  は分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基である)

、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基；

からなる群より選択される基であり、

$\text{R}^7$  および  $\text{R}^8$  はそれぞれ独立して、

(i) 分岐または環を形成していてもよく、および/またはハロゲン原子で置換されていてもよい、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  のアルキル基；

(ii) 分岐または環を形成していてもよく、および/またはハロゲン原子で置換されていてもよい、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$  のアルケニル基；

(iii) 分岐または環を形成していてもよく、および/またはハロゲン原子で置換されていてもよい、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$  のアルキニル基；

(iv) アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基、

分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N- ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル) カルバモイル基、N, N-ジ ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $\text{-NHCO R}^9$  (ここで、 $\text{R}^9$  は分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 -NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)  
 、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基；

(v) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または -NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

-NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)

、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基；

(vi) - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> OCONR<sup>10</sup> R<sup>11</sup> (ここで、R<sup>10</sup> および R<sup>11</sup> はそれぞれ独立して、

(1) 水素原子、

(2) 分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

(3) 分岐または環を形成していてもよい、C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> のアルケニル基；

(4) 分岐または環を形成していてもよい、C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> のアルキニル基；

(5) アラルキル基であって、該アラルキル基を構成するアリール部分が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または -NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

-NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基であ

る)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アラルキル基；

(6) ヘテロアリール部分を有するヘテロアラルキル基であって、該ヘテロアリール部分が、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N, N$ -ジ  $(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
シアノ基、  
アミド基、  
ニトロ基、  
カルバモイル基、  
 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $N, N$ -ジ  $(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および  
ハロゲン原子  
からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基；

(7) アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N, N$ -ジ  $(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
シアノ基、  
アミド基、  
ニトロ基、  
カルバモイル基、  
 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $N, N$ -ジ  $(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(8) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N, N$ -ジ  $(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
シアノ基、  
アミド基、  
ニトロ基、  
カルバモイル基、  
 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $N, N$ -ジ  $(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および  
ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、

からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である) ;

(vii) -  $(CH_2)_n CONR^{12}R^{13}$  (ここで、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  はそれぞれ独立して、

(1) 水素原子、

(2) 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

(3) アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基;  $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

$N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、

$N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、

$-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基;  $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

$N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、

$N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、

$-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、

からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である) ;

(viii) -  $(CH_2)_n NR^{12}COR^{13}$  (ここで、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  はそれぞれ独立して、

(1) 水素原子、

(2) 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

(3) アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

$N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、

$N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、

$-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

$N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、

$N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、

$-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、

からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である)；

(ix)  $-(CH_2)_n NR^{12} R^{13}$  (ここで、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  はそれぞれ独立して

、

(1)水素原子、

(2)分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

(3)アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 -NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも1つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基；N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または -NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

-NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも1つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、

からなる群より選択される基であり、そして n は 1 から 12 の整数である) ；

(x) - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> Y-OR<sup>1 2</sup> (ここで、Y は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> の二価の飽和炭化水素基であり、R<sup>1 2</sup> は、

(1)水素原子、

(2)分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

(3)アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基；N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または -NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

-NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも1つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

$N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、

$N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、

$-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、

からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である)；

(xi)  $-(CH_2)_n-OR^{1,2}$  (ここで、 $R^{1,2}$  は、

(1) 水素原子、

(2) 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

(3) アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

$N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、

$N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、

$-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

$N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、

N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 -NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)、および

ハロゲン原子  
 からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリアル基、

からなる群より選択される基であり、そして n は 1 から 12 の整数である) ;

(xii) - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - S - R<sup>1 2</sup> (ここで、R<sup>1 2</sup> は、

(1) 水素原子、

(2) 分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

(3) アリアル基であって、該アリアル基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基; N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または -NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリアル基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

-NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリアル基、ならびに

(4) ヘテロアリアル基であって、該ヘテロアリアル基が

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、

分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基; N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、または -NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリアル基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、

-NHCOR<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリアル基、

からなる群より選択される基であり、そして n は 1 から 12 の整数である) ;

(xiii) - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - SO - R<sup>1 2</sup> (ここで、R<sup>1 2</sup> は、

(1) 水素原子、

(2) 分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、



(3) アリール基であって、該アリール基が  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
 シアノ基、  
 アミド基、  
 ニトロ基、  
 カルバモイル基、  
 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、  
 $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

ハロゲン原子  
 からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
 シアノ基、  
 アミド基、  
 ニトロ基、  
 カルバモイル基、  
 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、  
 $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

ハロゲン原子  
 からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、

からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である) ; ならびに

(xiv)  $-(CH_2)_n-SO_2-R^{12}$  (ここで、 $R^{12}$  は、

- (1) 水素原子、
- (2) 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、
- (3) アリール基であって、該アリール基が  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
 シアノ基、  
 アミド基、  
 ニトロ基、

カルバモイル基、  
 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $N, N$ -ジ  $(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $-NHCO R^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

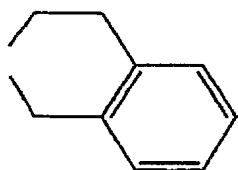
ハロゲン原子  
 からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、  
 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N, N$ -ジ  $(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、または  $-NHCO R^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
 シアノ基、  
 アミド基、  
 ニトロ基、  
 カルバモイル基、  
 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $N, N$ -ジ  $(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $-NHCO R^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)、および

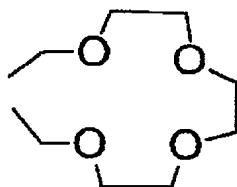
ハロゲン原子  
 からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、  
 からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である)；  
 からなる群より選択される基であるか、あるいは、  
 $R^7$  および  $R^8$  は一緒になって、 $-(CH_2)_m-$  (ここで、 $m$  は 2 から 8 の整数である)；

【0017】

【化6】



；および



；

【0018】

からなる群より選択される二価の基であり、そして  
 $X^-$  は、ハロゲン化物アニオンであり、  
 式 (IV) および式 (VI) において、  
 $R^{14}$  および  $R^{15}$  は、それぞれ独立して、

(i)水素原子；あるいは

(ii)分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基か、分岐していてもよい  $C_1 \sim C_{4.5}$  アルコキシ基か、またはハロゲン原子かで置換されていてもよい、アリール基；であり、ただし  $R^{14}$  および  $R^{15}$  がともに水素原子である場合を除き、  
 $R^{16}$  は、

- (i) 水素原子；  
(ii) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_1 \sim C_{10}$  のアルキル基；  
(iii) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_6$  のアルケニル基；  
(iv) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_6$  のアルキニル基；  
(v) アラルキル基であって、該アラルキル基を構成するアリール部分が  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバ  
モイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキ  
ル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim$   
 $C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
シアノ基、  
アミド基、  
ニトロ基、  
カルバモイル基、  
 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、  
 $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)  
、および  
ハロゲン原子  
からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アラルキル基；  
(vi) ヘテロアリール部分を有するヘテロアラルキル基であって、該ヘテロアリール部  
分が  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバ  
モイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキ  
ル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim$   
 $C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
シアノ基、  
アミド基、  
ニトロ基、  
カルバモイル基、  
 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、  
 $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)  
、および  
ハロゲン原子  
からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアラルキ  
ル基；  
(vii) アリール基であって、該アリール基が  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバ  
モイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキ  
ル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim$   
 $C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
シアノ基、  
アミド基、  
ニトロ基、

カルバモイル基、  
 N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 -NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)  
 、および  
 ハロゲン原子  
 からなる群より選択される少なくとも1つの基で置換されていてもよい、アリール基；な  
 らびに  
 (viii) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が  
 分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、  
 分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、  
 分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバ  
 モイル基、N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキ  
 ル) カルバモイル基、または -NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~  
 C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
 シアノ基、  
 アミド基、  
 ニトロ基、  
 カルバモイル基、  
 N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 -NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)  
 、および  
 ハロゲン原子  
 からなる群より選択される少なくとも1つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール  
 基；  
 からなる群より選択される基であり、  
 R<sup>17</sup> は、分岐または環を形成していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> アルキル基であり、  
 式 (V) および式 (VI) において、  
 R<sup>18</sup> は、  
 (i) 分岐または環を形成していてもよい、C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> アルキル基；  
 (ii) 分岐または環を形成していてもよい、C<sub>3</sub> ~ C<sub>9</sub> のアリール基または置換アリール基；  
 (iii) 分岐または環を形成していてもよい、C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> のアルケニル基；  
 (iv) 分岐または環を形成していてもよい、C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> のアルキニル基；  
 (v) アラルキル基であって、該アラルキル基を構成するアリール部分が  
 分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、  
 分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルコキシ基、  
 分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバ  
 モイル基、N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキ  
 ル) カルバモイル基、または -NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~  
 C<sub>4</sub> アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
 シアノ基、  
 アミド基、  
 ニトロ基、  
 カルバモイル基、  
 N- (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 N, N-ジ (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) カルバモイル基、  
 -NHCO R<sup>9</sup> (ここで、R<sup>9</sup> は分岐していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基である)  
 、および  
 ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アラルキル基；  
(vi) ヘテロアリール部分を有するヘテロアラルキル基であって、該ヘテロアリール部分が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基； $N$ 、 $N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
シアノ基、  
アミド基、  
ニトロ基、  
カルバモイル基、  
 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $N$ 、 $N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、  
 $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)  
、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアラルキル基；

(vii) アリール基であって、該アリール基が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
シアノ基、  
アミド基、  
ニトロ基、  
カルバモイル基、  
 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $N$ 、 $N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、  
 $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)  
、および

ハロゲン原子

からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基；

(viii) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、  
分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
シアノ基、  
アミド基、  
ニトロ基、  
カルバモイル基、  
 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、  
 $N$ 、 $N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、

$\text{-NHCO R}^9$  (ここで、 $\text{R}^9$  は分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基である)  
 、および  
 ハロゲン原子  
 からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基；ならびに

(ix) 分岐していてもよい、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_9$  のプロパルギル基または置換プロパルギル基；  
 からなる群より選択される基であり、  
 式 (V) において、  
 $\text{W}$  は、脱離能を有する官能基であり、  
 式 (VI) において  
 $*$  は、新たに生成する不斉中心を示し、そして  
 該式 (IV) で表される化合物 1 モルに対し、該式 (I) で表される化合物が、0.001 モル% から 0.1 モル% の割合で使用される、方法である。

#### 【0019】

好ましい実施態様では、上記式 (I) で表される化合物の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^{2'}$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^{3'}$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^{4'}$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^{5'}$ 、 $\text{R}^6$  および  $\text{R}^{6'}$  は、それぞれ独立して、  
 水素原子；ならびに  
 アリール基であって、該アリール基が  
 分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基、  
 分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  アルコキシ基、  
 分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $\text{N- (C}_1 \sim \text{C}_4 \text{ アルキル) カルバモイル基}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{N-ジ (C}_1 \sim \text{C}_4 \text{ アルキル) カルバモイル基}$ 、または  $\text{-NHCO R}^9$  (ここで、 $\text{R}^9$  は分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、  
 シアノ基、  
 アミド基、  
 ニトロ基、  
 カルバモイル基、  
 $\text{N- (C}_1 \sim \text{C}_4 \text{ アルキル) カルバモイル基}$ 、  
 $\text{N}$ 、 $\text{N-ジ (C}_1 \sim \text{C}_4 \text{ アルキル) カルバモイル基}$ 、  
 $\text{-NHCO R}^9$  (ここで、 $\text{R}^9$  は分岐していてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基である)  
 、および

ハロゲン原子  
 からなる群より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基；  
 からなる群より選択される基である。

#### 【0020】

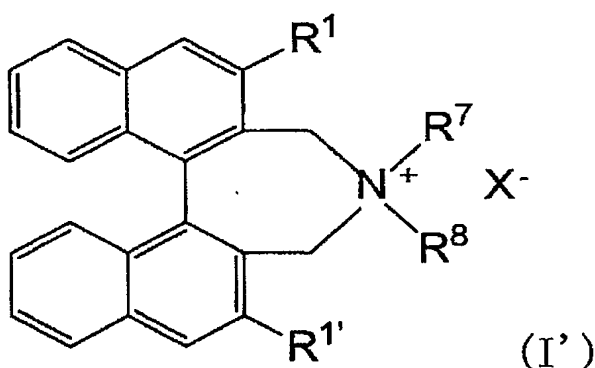
より好ましい実施態様では、上記式 (I) で表される化合物の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^{2'}$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^{3'}$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^{4'}$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^{5'}$ 、 $\text{R}^6$  および  $\text{R}^{6'}$  は、それぞれ独立して、水素原子、フェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、2-ニトロフェニル基、3-ヒドロキシメチルフェニル基、および 3, 5-トリフルオロメチルフェニル基からなる群より選択される基である。

#### 【0021】

さらにより好ましい実施態様では、上記式 (I) で表される化合物は、以下の式 (I') :

#### 【0022】

## 【化7】



## 【0023】

(ここで、 $R^1$  および  $R^{1'}$  は、それぞれ独立して、水素原子、フェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、2-ニトロフェニル基、3-ヒドロキシメチルフェニル基、および3, 5-トリフルオロメチルフェニル基からなる群より選択される基であり、そして  $R^7$ 、 $R^8$  および  $X^-$  は、それぞれ独立して、上記と同様に定義される基である) で表される化合物である。

## 【0024】

好ましい実施態様では、上記式 (I) で表される化合物の  $R^7$  および  $R^8$  はそれぞれ独立して、分岐または環を形成していてもよい、 $C_1 \sim C_{12}$  のアルキル基である。

## 【0025】

より好ましい実施態様では、上記式 (I) で表される化合物の  $R^7$  および  $R^8$  はそれぞれ独立して、メチル基、エチル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $n$ -デシル基、およびシクロヘキシル基からなる群より選択される基である。

## 【0026】

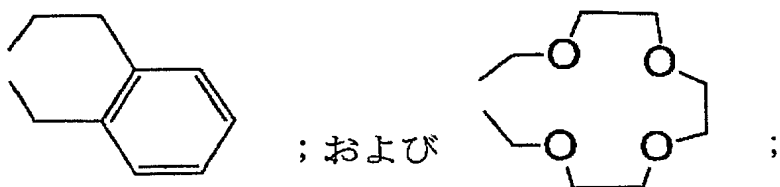
さらにより好ましい実施態様では、上記式 (I) で表される化合物の  $R^7$  および  $R^8$  はともに同一である。

## 【0027】

好ましい実施態様では、上記式 (I) で表される化合物の  $R^7$  および  $R^8$  は一緒になって、 $-(CH_2)_m-$  (ここで、 $m$  は 2 から 8 の整数である) ；

## 【0028】

## 【化8】



## 【0029】

からなる群より選択される二価の基を表す。

## 【0030】

好ましい実施態様では、上記式 (IV) で表される化合物 1 モルに対し、上記式 (I) で表される化合物は、0.005 モル% から 0.05 モル% の割合で使用される。

## 【発明の効果】

## 【0031】

本発明によれば、より単純化された構造のキラル相間移動触媒を用いて、 $\alpha$ -アルキル- $\alpha$ -アミノ酸誘導体および $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジアルキル- $\alpha$ -アミノ酸を効率良く製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

以下、本明細書中で用いられる用語を定義する。

【0033】

用語「分岐または環を形成していてもよい、 $C_1 \sim C_n$  のアルキル基」(ここで  $n$  は整数)は、炭素数  $1 \sim n$  の任意の直鎖アルキル基、炭素数  $3 \sim n$  の任意の分岐鎖アルキル基、および炭素数  $3 \sim n$  の任意の環状アルキル基を包含する。例えば、炭素数  $1 \sim 6$  の任意の直鎖アルキル基としては、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $n$ -ブチル、ペンチル、ヘキシルが挙げられ、炭素数  $3 \sim 6$  の任意の分岐鎖アルキル基としては、イソプロピル、イソブチル、tert-ブチル、イソペンチルなどが挙げられ、そして炭素数  $3 \sim 6$  の任意の環状アルキル基としては、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。さらに、例えば、用語「分岐または環を形成していてもよく、および/またはハロゲン原子で置換されていてもよい、 $C_1 \sim C_{12}$  のアルキル基」という場合は、炭素数  $1 \sim 12$  の直鎖アルキル基、炭素数  $3 \sim 12$  の任意の分岐鎖アルキル基、および炭素数  $3 \sim 12$  の任意の環状アルキル基を包含し、これらの任意の位置の水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。このようなアルキル基としては、 $n$ -ヘプチル、イソヘプチル、 $n$ -オクチル、イソオクチル、 $n$ -デシル、 $n$ -ドデシルなどが挙げられる。

【0034】

なお、 $N$ -( $C_1 \sim C_4$  アルキル)カルバモイル基および $N$ ,  $N$ -ジ( $C_1 \sim C_4$  アルキル)カルバモイルにおいて、「 $C_1 \sim C_4$  アルキル」は、 $C_1 \sim C_4$  の直鎖アルキル基または $C_3 \sim C_4$  の分岐鎖アルキル基を意味する。

【0035】

用語「分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_n$  のアルケニル基」(ここで  $n$  は整数)は、炭素数  $2 \sim n$  の任意の直鎖アルケニル基、炭素数  $3 \sim n$  の任意の分岐鎖アルケニル基、および炭素数  $3 \sim n$  の任意の環状アルケニル基を包含する。例えば、炭素数  $2 \sim 6$  の任意の直鎖アルケニル基としては、エテニル、1-プロペニル、2-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、4-ペンテニル、1-ヘキセニルなどが挙げられ、炭素数  $3 \sim 6$  の任意の分岐鎖アルケニル基としては、イソプロペニル、1-メチル-1-プロペニル、1-メチル-2-プロペニル、2-メチル-1-プロペニル、2-メチル-2-プロペニル、1-メチル-2-ブテニル、などが挙げられ、そして炭素数  $3 \sim 6$  の任意の環状アルケニル基としては、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニルなどが挙げられる。さらに、例えば、用語「分岐または環を形成していてもよく、および/またはハロゲン原子で置換されていてもよい、 $C_2 \sim C_{12}$  のアルケニル基」という場合は、炭素数  $2 \sim 12$  の直鎖アルケニル基、炭素数  $3 \sim 12$  の任意の分岐鎖アルケニル基、および炭素数  $3 \sim 12$  の任意の環状アルケニル基を包含し、これらの任意の位置の水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。このようなアルケニル基としては、1-ヘプテニル、2-ヘプテニル、1-オクテニル、1-デセニル、1-ドデセニルなどが挙げられる。

【0036】

用語「分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_n$  のアルキニル基」(ここで  $n$  は整数)は、炭素数  $2 \sim n$  の任意の直鎖アルキニル基、炭素数  $3 \sim n$  の任意の分岐鎖アルキニル基、および炭素数  $3 \sim n$  の任意の環状アルキニル基を包含する。例えば、炭素数  $2 \sim 6$  の任意の直鎖アルキニル基としては、エチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、1-ブチニル、2-ブチニル、1-ペンチニル、1-ヘキシニルなどが挙げられ、炭素数  $3 \sim 6$  の任意の分岐鎖アルキニル基としては、1-メチル-2-プロピニルなどが挙げられ、そして炭素数  $3 \sim 6$  の任意の環状アルキニル基としては、シクロプロピルエチニル、シクロブチルエチニルなどが挙げられる。さらに、例えば、用語「分岐または環を形成して



いてもよく、および／またはハロゲン原子で置換されていてもよい、 $C_2 \sim C_{12}$  のアルキニル基」という場合は、炭素数 1 ～ 12 の直鎖アルキニル基、炭素数 3 ～ 12 の任意の分岐鎖アルキニル基、および炭素数 3 ～ 12 の任意の環状アルキニル基を包含し、これらの任意の位置の水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。このようなアルキニル基としては、1-ヘプチニル、1-オクチニル、1-デシニル、1-ドデシニルなどが挙げられる。

#### 【0037】

用語「分岐していてもよい  $C_1 \sim C_n$  のアルコキシ基」（ここで  $n$  は整数）は、炭素数 1 ～  $n$  の任意の直鎖アルキル基を有するアルコキシ基および炭素数 3 ～  $n$  の任意の分岐鎖アルキル基を有するアルコキシ基を包含する。例えば、メチルオキシ、エチルオキシ、 $n$ -プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、*tert*-ブチルオキシなどが挙げられる。

#### 【0038】

本発明において、用語「アラルキル基」の例としては、ベンジル、フェネチル、およびナフチルメチルが挙げられる。

#### 【0039】

本発明における用語「ヘテロアラルキル基」の例としては、ピリジルメチル、インドリルメチル、フリルメチル、チエニルメチル、およびピロリルメチルが挙げられる。

#### 【0040】

本発明において、用語「アリアル基」の例としては、フェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられる。

#### 【0041】

本発明における用語「ヘテロアリアル基」の例としては、ピリジル、ピロリル、イミダゾリル、フリル、インドリル、チエニル、オキサゾリル、チアゾリル、およびテトラゾリルが挙げられる。

#### 【0042】

本発明において、用語「ハロゲン原子」の例としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子およびフッ素原子が挙げられる。なお、本発明において、用語「ハロゲン化物アニオン」とは、ハロゲンイオンのことを意味し、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、およびフッ化物イオンが挙げられる。

#### 【0043】

本発明において、用語「分岐または環を形成していてもよい、 $C_3 \sim C_n$  のアリアル基または置換アリアル基」（ここで  $n$  は整数）は、アリアル基、あるいは 1 および／または 2 および／または 3 位に置換基を有する任意の合計炭素数 4 ～  $n$  の置換アリアル基を意味する。例えば、2-ブテニル、1-シクロペンテニルメチル、3-メチル-2-ブテニルなどが挙げられる。

#### 【0044】

本発明において、用語「分岐していてもよい、 $C_3 \sim C_n$  のプロパルギル基または置換プロパルギル基」（ここで  $n$  は整数）は、プロパルギル基、あるいは 1 および／または 3 位に置換基を有する任意の合計炭素数 4 ～  $n$  の置換プロパルギル基を意味する。例えば、2-ブチニル、3-トリメチルシリル-2-プロピニルなどが挙げられる。

#### 【0045】

本発明において、用語「脱離能を有する官能基」は、置換反応または脱離反応などにおいて、反応基質から離れていく原子または原子団、すなわち脱離基を意味する。例えば、ハロゲン原子、スルホニルオキシ基などが挙げられる。

#### 【0046】

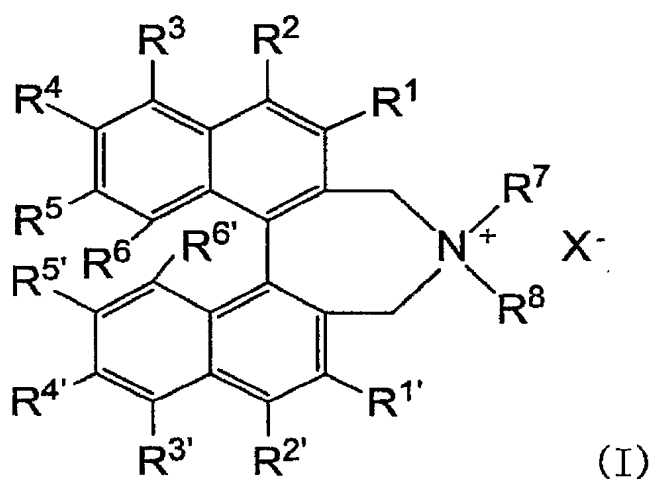
以下、本発明について詳述する前に、本発明に用いられる相関移動触媒について説明する。

#### 【0047】

本発明において、相関移動触媒として使用され得る 4 級アンモニウム塩は、軸不斉に関して純粋であり、以下の式 (I) :

【0048】

【化9】



【0049】

(ここで、

$R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^2$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^3$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^4$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^5$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^6$  および  $R^{6'}$  は、それぞれ独立して、

- (i) 水素原子；
- (ii) アミド基；
- (iii) シアノ基；
- (iv) ニトロ基；
- (v) カルバモイル基；
- (vi)  $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基；
- (vii)  $N, N\text{-ジ}(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基；
- (viii)  $-NHCO R^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)；
- (ix) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_1 \sim C_6$  のアルキル基；
- (x) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_6$  のアルケニル基；
- (xi) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_6$  のアルキニル基；
- (xii) アラルキル基であって、ここで、該アラルキル基を構成するアリール部分が、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、
  - 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N, N\text{-ジ}(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、または  $-NHCO R^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、
  - シアノ基、
  - アミド基、
  - ニトロ基、
  - カルバモイル基、
  - $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、
  - $N, N\text{-ジ}(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、
  - $-NHCO R^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)
- 、および
- ハロゲン原子

からなる群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アラルキ

ル基;

(xiii)ヘテロアリール部分を有するヘテロアラルキル基であって、ここで、該ヘテロアリール部分が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアラルキル基;

(xiv)アリール基であって、ここで、該アリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基; ならびに

(xv)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基;

からなる群より選択される基であり、

$R^7$  および  $R^8$  はそれぞれ独立して、

(i)分岐または環を形成していてもよく、および/またはハロゲン原子で置換されていてもよい、 $C_1 \sim C_{12}$  のアルキル基;

(ii)分岐または環を形成していてもよく、および/またはハロゲン原子で置換されていてもよい、 $C_2 \sim C_{12}$  のアルケニル基;

(iii)分岐または環を形成していてもよく、および/またはハロゲン原子で置換されていてもよい、 $C_2 \sim C_{12}$  のアルキニル基;

(iv)アリール基であって、該アリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基;

(v)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基;

(vi)  $-(CH_2)_n OCONR^{10} R^{11}$  (ここで、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  は、それぞれ独立して、

(1)水素原子、

(2)分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

(3)分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_6$  のアルケニル基;

(4)分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_6$  のアルキニル基;

(5)アラルキル基であって、該アラルキル基を構成するアリール部分が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アラルキル基;

(6)ヘテロアリール部分を有するヘテロアラルキル基であって、該ヘテロアリール部分が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアラルキル基;

(7)アリール基であって、該アリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(8)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である);

(vii)  $-(CH_2)_n CONR^{12} R^{13}$  (ここで、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  は、それぞれ独立して、

(1)水素原子、

(2)分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

(3)アリール基であって、該アリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である);

(viii)  $-(CH_2)_n NR^{12} COR^{13}$  (ここで、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  は、それぞれ独立して、

(1)水素原子、

(2)分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

(3)アリール基であって、該アリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくと

も 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である) ;

(ix) -  $(CH_2)_n NR^{12} R^{13}$  (ここで、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  は、それぞれ独立して、

(1)水素原子、

(2)分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

(3)アリール基であって、該アリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である) ;

(x) -  $(CH_2)_n Y-OR^{12}$  (ここで、 $Y$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  の二価の飽和炭化水素基であり、 $R^{12}$  は、

(1)水素原子、

(2)分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

(3)アリール基であって、該アリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である) ;

(xi) -  $(CH_2)_n -OR^{12}$  (ここで、 $R^{12}$  は、

(1)水素原子、

(2)分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

(3)アリール基であって、該アリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である) ;

(xii) -  $(CH_2)_n -S-R^{12}$  (ここで、 $R^{12}$  は、

(1)水素原子、

(2)分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

(3)アリール基であって、該アリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である) ;

(xiii) -  $(CH_2)_n -SO-R^{12}$  (ここで、 $R^{12}$  は、

(1)水素原子、

(2)分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

(3)アリール基であって、該アリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である) ; ならびに

(xiv) -  $(CH_2)_n -SO_2-R^{12}$  (ここで、 $R^{12}$  は、

(1)水素原子、

(2)分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

(3)アリール基であって、該アリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも

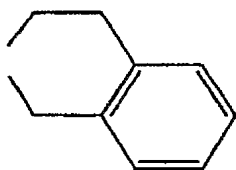
も 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基、ならびに

(4)ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基、からなる群より選択される基であり、そして  $n$  は 1 から 12 の整数である) ;

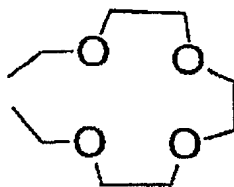
からなる群より選択される基であるか、あるいは、 $R^7$  および  $R^8$  は一緒になって、 $-(CH_2)_m-$  (ここで、 $m$  は 2 から 8 の整数である) ;

【0050】

【化10】



; および



;

【0051】

からなる群より選択される二価の基であり、そして  $X^-$  は、ハロゲン化物アニオンである) で表される化合物である。上記式 (I) で表される化合物は、(S) または (R) のいずれの立体配置を有していてもよい。

【0052】

上記式 (I) で表される化合物は、例えば、光学活性な  $\alpha$ -アミノ酸誘導体、特に、 $\alpha$ -ジアルキル- $\alpha$ -アミノ酸誘導体を製造するための相間移動触媒として有用である。

【0053】

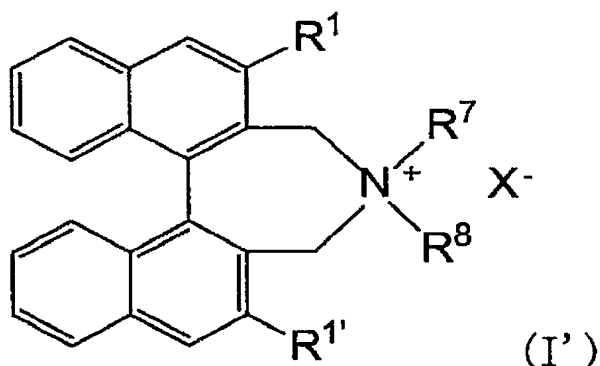
本発明においては、上記式 (I) において、 $R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^2$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^3$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^5$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^6$  および  $R^{6'}$  は、好ましくは、それぞれ独立して、

水素原子; ならびに

アリール基であって、該アリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基; からなる群より選択され、より好ましくは、水素原子、フェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、2-ニトロフェニル基、3-ヒドロキシメチルフェニル基、および 3, 5-トリフルオロメチルフェニル基からなる群より選択される。特に、上記式 (I) で表される化合物のうち、以下の式 (I') :

【0054】

【化11】



【0055】

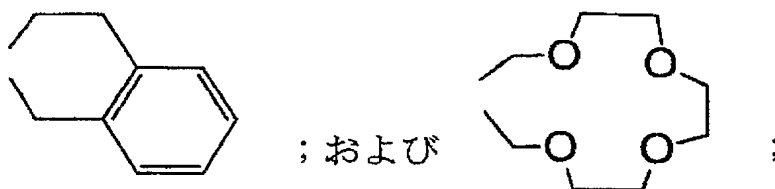
(ここで、 $R^1$  および  $R^{1'}$  は、それぞれ独立して、水素原子、フェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、2-ニトロフェニル基、3-ヒドロキシメチルフェニル基、および 3, 5-トリフルオロメチルフェニル基からなる群より選択される基であり、そして  $R^7$ 、 $R^8$  および  $X^-$  は、それぞれ独立して、上で定義される基である) で表される化合物が好ましい。

【0056】

また、上記式 (I) で表される化合物の  $R^7$  および  $R^8$  は、好ましくは、それぞれ独立して、分岐または環を形成していてもよい  $C_1 \sim C_{12}$  のアルキル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $n$ -デシル基、およびシクロヘキシル基からなる群より選択される。さらに、 $R^7$  および  $R^8$  はともに同一であることが好ましく、あるいは、 $R^7$  および  $R^8$  が一緒になって、 $-(CH_2)_m-$  (ここで、 $m$  は 2 から 8 の整数である) ;

【0057】

【化12】



【0058】

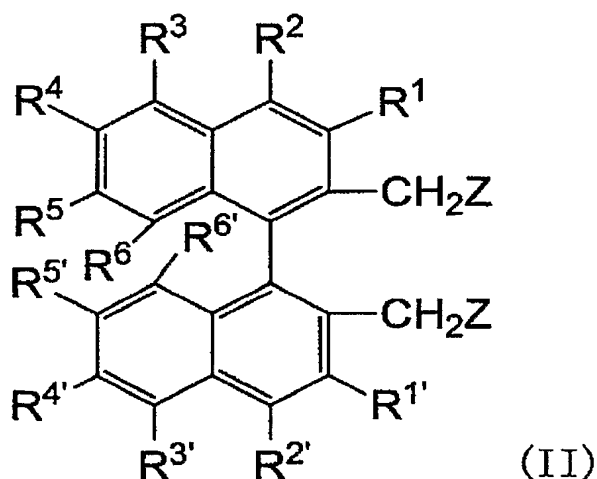
からなる群より選択される二価の基である化合物も好ましい。

【0059】

上記式 (I) で表される 4 級アンモニウム塩は、以下の式 (II) :

【0060】

【化13】



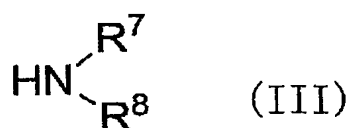
【0061】

(ここで、 $R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^2$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^3$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^4$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^5$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^6$  および  $R^{6'}$  は、上記式 (I) において定義されたものと同様であり、そして  $Z$  はハロゲン原子である)

で表される化合物を、有機溶媒中、酸捕捉剤の存在下にて、以下の式 (III) :

【0062】

【化14】



【0063】

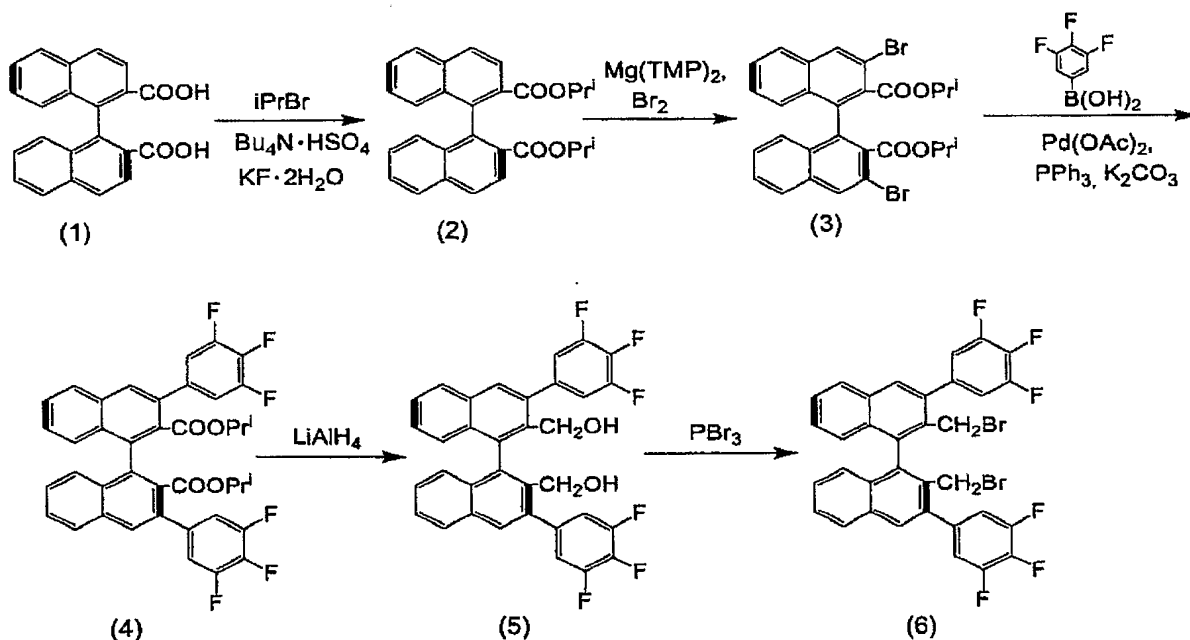
(ここで、 $\text{R}^7$  および  $\text{R}^8$  は、上記式 (I) において定義されたものと同様である) で表される 2 級アミンと反応させることによって製造することができる。

【0064】

上記式 (II) の化合物は、例えば、容易に入手可能な 1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジカルボン酸 (非特許文献 6 参照) から、以下のスキーム 1 に記載のような公知の工程で容易に調製され得る (非特許文献 7 参照)。1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジカルボン酸は、(S) 体または (R) 体のいずれであってもよい。

【0065】

【化15】



スキーム1

【0066】

上記スキーム 1 に基づいて具体的に説明する。まず、ジカルボン酸 (1) を、臭化イソプロピル、触媒  $\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{HSO}_4$ 、および  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を用いて、対応するジイソプロピルエステル (2) に変換する。得られた化合物 (2) を、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペラミド) マグネシウム (以下、 $\text{Mg}(\text{TMP})_2$  という) で処理し、続いて  $\text{Br}_2$  を添加して、3, 3'-ジブromo-1, 1'-ジナフチル-2, 2'-ジカルボン酸エステル (3) を得る。次いで、酢酸パラジウム、トリフェニルホスフィン、および炭酸カリウムの存在下で、得られた化合物 (3) と 3, 4, 5-トリフルオロフェニルボロン酸との Suzuki-Miyaura の交差カップリング反応を行って、3, 3'-ビス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル)-1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジカルボン酸エステル (4) を得る。さらに、この (4) を  $\text{LiAlH}_4$  で還元し、次いで得ら

れた粗アルコール (5) を  $\text{PBr}_3$  で処理して、上記式 (II) に相当するジブロミド (6) を得ることができる。

【0067】

一方、上記式 (III) の 2 級アミンは、市販されているものが多く、入手が容易であるため、適宜選択することができる。

【0068】

上記式 (I) の化合物の製造のための反応工程に用いられる有機溶媒としては、ニトリル系溶媒 (例えば、アセトニトリル、プロピオニトリルなど)、エーテル系溶媒 (例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、イソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、2-メトキシエチルエーテルなど)、アルコール系溶媒 (例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノールなど) などが挙げられる。本発明においては、特に、アセトニトリルが好ましい。酸捕捉剤としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウムなどの無機塩基が挙げられる。

【0069】

上記反応において、式 (III) の 2 級アミンは、式 (II) の化合物に対して好ましくは 1~4 当量、より好ましくは 2~3 当量用いられる。酸捕捉剤は、式 (II) の化合物に対して好ましくは 1~4 当量、より好ましくは約 1~2 当量用いられる。式 (II) の化合物と式 (III) の 2 級アミンとは、酸捕捉剤の存在下で、適切な有機溶媒中、攪拌しながら反応させる。反応温度は、好ましくは、室温から有機溶媒の沸点までであり、より好ましくは加熱還流下で反応が行われる。反応時間は、好ましくは 30 分~24 時間、より好ましくは 6~12 時間である。このとき、有機溶媒は、式 (II) の化合物に対して容積 (mL) / 重量 (g) 比で、好ましくは 5~50 倍、より好ましくは 5~30 倍の量を用いる。反応終了後、反応混合物を、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素などによる抽出、シリカゲルカラムクロマトグラフィーなどによって単離・精製して、式 (I) の化合物を得ることができる。あるいは、反応混合物を、そのまま以下に詳述する  $\alpha$ -アミノ酸誘導体の製造方法に相間移動触媒として使用してもよい。

【0070】

このようにして得られた式 (I) の化合物は、 $\text{X}^-$  がハロゲン化物アニオンでなる軸不斉に関して純粋な形態であり、相間移動触媒として使用され得る。ここで、「軸不斉に関して純粋」とは、軸不斉に基づいて考えられる各種立体異性体のうち、1つの特定の異性体の存在率が、他の異性体より多いことをいう。好ましくは、当該1つの特定の異性体の存在率は、90%以上、より好ましくは95%以上、さらにより好ましくは98%以上である。

【0071】

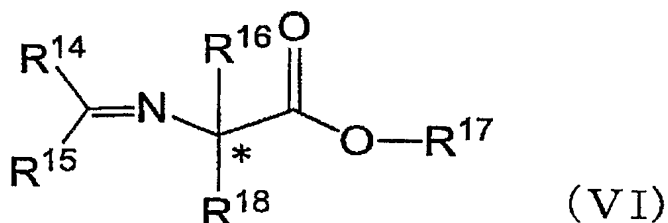
次に式 (I) で表される本発明の 4 級アンモニウム化合物を相間移動触媒として用いた際の、本発明の  $\alpha$ -アミノ酸誘導体を製造する方法について説明する。

【0072】

本発明においては、式 (VI) で表される  $\alpha$ -アミノ酸誘導体：

【0073】

【化16】



【0074】



(ここで、

$R^{14}$  および  $R^{15}$  は、それぞれ独立して、

(i) 水素原子；あるいは

(ii) 分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基か、分岐していてもよい  $C_1 \sim C_{4.5}$  アルコキシ基か、またはハロゲン原子かで置換されていてもよい、アリール基；であり、ただし  $R^{14}$  および  $R^{15}$  がともに水素原子である場合を除き、

$R^{16}$  は、

(i) 水素原子；

(ii) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_1 \sim C_{10}$  のアルキル基；

(iii) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_6$  のアルケニル基；

(iv) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_6$  のアルキニル基；

(v) アラルキル基であって、該アラルキル基を構成するアリール部分が

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_5$  アルコキシ基、

分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、カルバモイル基、 $N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、 $N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、または  $-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である) で置換されていてもよい、アリール基、

シアノ基、

アミド基、

ニトロ基、

カルバモイル基、

$N-(C_1 \sim C_4 \text{ アルキル})$  カルバモイル基、

$N, N$ -ジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) カルバモイル基、

$-NHCOR^9$  (ここで、 $R^9$  は分岐していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である)

、および

ハロゲン原子

からなる群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アラルキル基；

(vi) ヘテロアリール部分を有するヘテロアラルキル基であって、該ヘテロアリール部分が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアラルキル基；

(vii) アリール基であって、該アリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基；ならびに

(viii) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基；

からなる群より選択される基であり、

$R^{17}$  は、分岐または環を形成していてもよい  $C_1 \sim C_8$  アルキル基であり、

$R^{18}$  は、

(i) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基；

(ii) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_3 \sim C_9$  のアリル基または置換アリル基；

(iii) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_6$  のアルケニル基；

(iv) 分岐または環を形成していてもよい、 $C_2 \sim C_6$  のアルキニル基；

(v) アラルキル基であって、該アラルキル基を構成するアリール部分が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アラルキル基；

(vi) ヘテロアリール部分を有するヘテロアラルキル基であって、該ヘテロアリール部分が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアラルキル基；

(vii) アリール基であって、該アリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、アリール基；

(viii) ヘテロアリール基であって、該ヘテロアリール基が、上記群 (Q) より選択される少なくとも 1 つの基で置換されていてもよい、ヘテロアリール基；ならびに

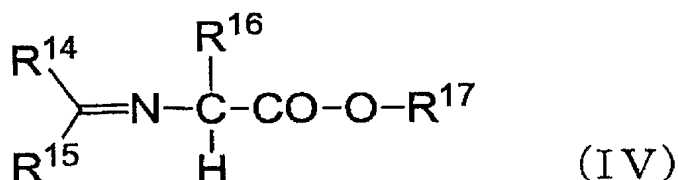
(ix) 分岐していてもよい、 $C_3 \sim C_9$  のプロパルギル基または置換プロパルギル基；  
 からなる群より選択される基であり、そして

\*は、新たに生成する不斉中心を示す) は、

式 (IV) で表される化合物：

【0075】

【化17】



【0076】

(ここで、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、および  $R^{17}$ 、上記式 (VI) において定義されたものと同様である)

を、媒体中、無機塩基の存在下、上記式 (I) で表される化合物を相間移動触媒として用いて、式 (V) の化合物：

【0077】

【化18】



【0078】

(ここで、 $R^{18}$  は、上記式 (VI) において定義されたものと同様であり、そして W は、脱離能を有する官能基である) でアルキル化する工程によって、立体選択的に製造することができる。

【0079】

この工程で用いられる媒体としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられる。あるいは、媒体は、これらのうちの水と混ざらない媒体と水との二相系媒体であってもよい。媒体は、式 (IV) の化合物に対して容積 (mL) / 重量 (g) 比で好ましくは 5 ~ 30 倍、より好ましくは 8 ~ 25 倍を使用し得る。

【0080】

この工程で用いられる無機塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどが挙げられる。無機塩基は、式 (IV) の化合物に対して好ましくは 2 ~ 10 当量、より好ましくは 3 ~ 7 当量を使用し得る。無機塩基は、10 ~ 60 w/v % のアルカリ水溶液として用いてもよく、その場合の容量は、式 (IV) の化合物に対して容積 (mL) / 重量 (g) 比で好ましくは 4 ~ 20 倍、より好ましくは 8 ~ 15 倍であり得る。

【0081】

上記アルキル化工程において、式 (V) の化合物は、式 (IV) の化合物に対して、好ましくは 1 ~ 1.5 当量、より好ましくは 1.1 ~ 1.3 当量、さらにより好ましくは 1.2 ~ 1.25 当量用いる。式 (I) の化合物は、式 (IV) の化合物 1 モルに対して、0.001 モル % ~ 0.1 モル %、好ましくは 0.005 モル % ~ 0.05 モル % を相間移動触媒として用いる。このように本発明に用いられる相間移動触媒は、その活性自体が

非常に高いため、式 (I V) の化合物 1 モルに対して極めて少量を使用することのみで、所望の光学活性な  $\alpha$ -アミノ酸誘導体を得ることができる。

【0082】

また、本発明においては、このような相関移動触媒に加え、反応系内にテトラブチルアンモニウムブロミド (TBA B) のようなアキラルな 4 級アンモニウム塩を併用させてもよい。例えば、TBA B は本発明における反応系において、助触媒として機能し、得られる  $\alpha$ -アミノ酸誘導体の収率を向上させるとともに、本発明に用いる式 (I) で表される相関移動触媒の使用量をより低減することができる。本発明において使用され得る TBA B の量は、上記式 (I V) の化合物 1 モルに対し、好ましくは 0.005 モル%~0.1 モル%であり、より好ましくは 0.01 モル%~0.06 モル%である。

【0083】

上記アルキル化工程はまた、-30℃から室温までの間の適切な温度、好ましくは-20℃~0℃で、空气中、好ましくはアルゴン雰囲気下にて行われる。この工程は、アルキル化反応が十分に進行するまで適切な時間にわたって、攪拌しながら行われ得る。反応時間は、好ましくは30分~48時間、より好ましくは1時間~24時間である。

【0084】

上記のような本発明の式 (I) の化合物を用いる本発明の方法によれば、光学活性な式 (V I) の化合物を、高収率かつ高光学純度で得ることができる。ここで、高光学純度とは、好ましくは85% ee 以上、より好ましくは90% ee 以上、さらに好ましくは95% ee 以上の光学純度であることをいう。

【0085】

得られた式 (V I) の化合物は、さらに、例えば、テトラヒドロフラン中でクエン酸などの酸で室温にて処理することにより、二重結合を介して窒素原子に連結している部分が脱離して、末端アミノ基が遊離しているアミノ酸化合物を得ることができる。

【実施例】

【0086】

以下、本発明を実施例によって具体的に記述するが、これらによって本発明は制限されるものではない。

【0087】

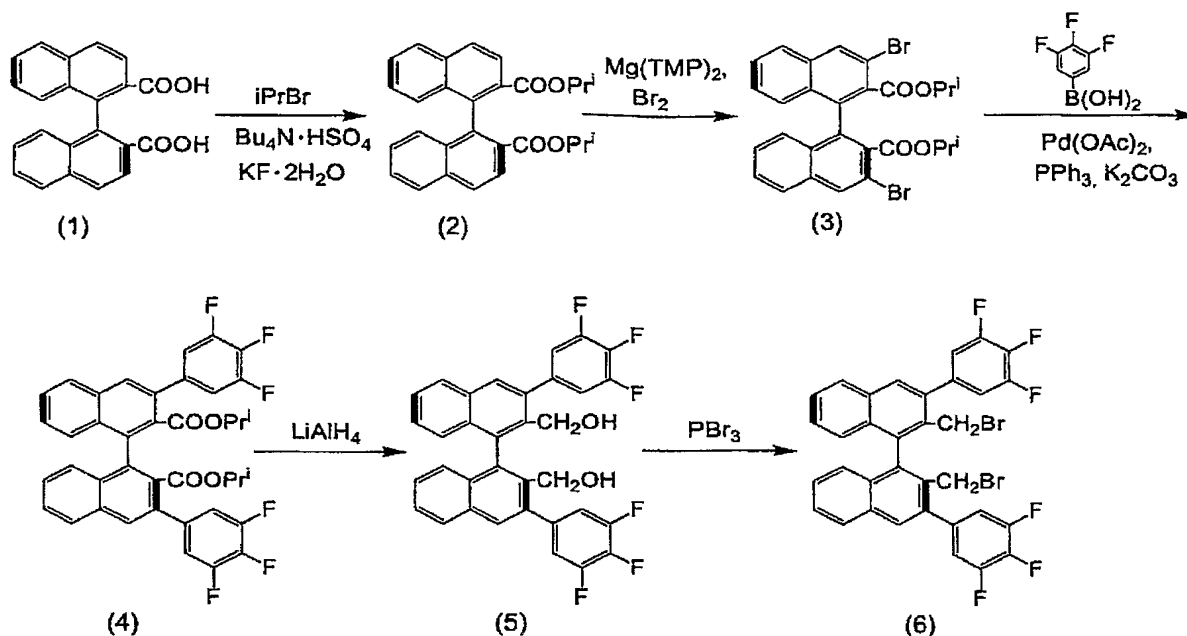
なお、以下の実施例においては、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルを、JEOL JNM-FX 400 (400 MHz) スペクトロメータ、および JMT C-400/54/SS (400 MHz) スペクトロメータで測定した。反応生成物の光学純度は、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を、4.6 mm×25 cm Daicel Chiralcel OD、OD-H、AD、または AD-H を用いて、Shimadzu 10 装置で測定した。反応の進行は、薄層クロマトグラフィー (TLC) は、Merck precoated TLC プレート (シリカゲル 60 GF254, 0.25 mm) を用いてモニタリングした。

【0088】

<参考例 1: 4 級アンモニウム塩の合成のための出発物質 (化合物 6) の合成>

【0089】

## 【化19】



## スキーム1

## 【0090】

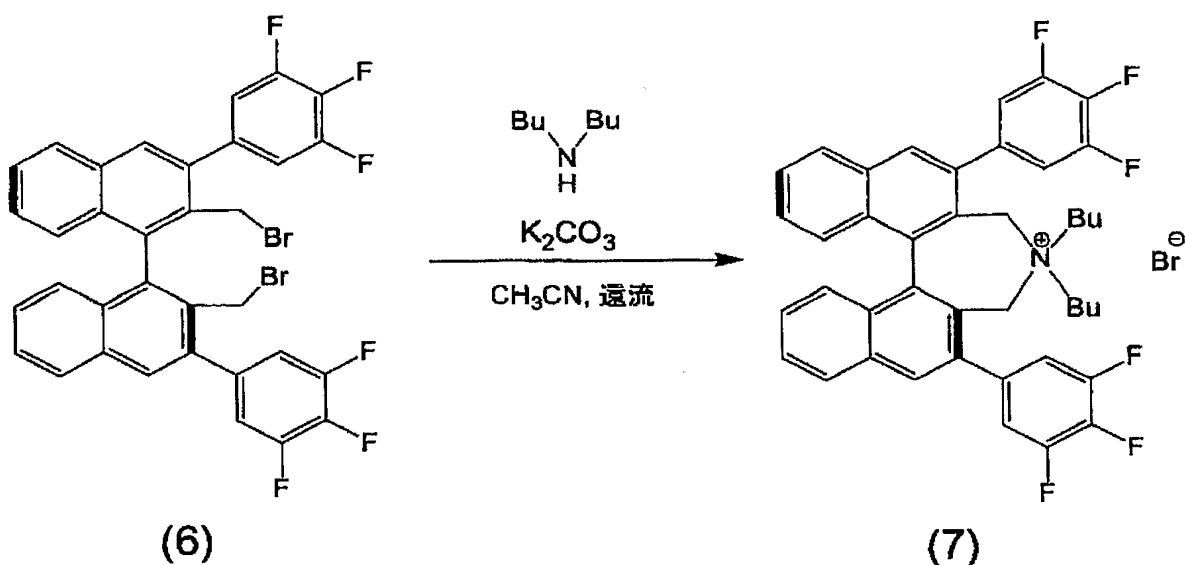
化合物1 (S体)、化合物1に対して10当量の臭化イソプロピル、20mol%の触媒 $\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{HSO}_4$ 、および10当量のフッ化カリウム2水和物を、テトラヒドロフラン中還流下で24時間反応させて、化合物2を95%の収率で得た。この化合物2に、テトラヒドロフラン中新たに調製した4当量の $\text{Mg}(\text{TMP})_2$ を $0^\circ\text{C}$ で滴下し、続いて $-78^\circ\text{C}$ で8当量の臭素を滴下し、その後、室温で1時間攪拌して、化合物3を91%の収率で得た。化合物3を、ジメチルホルムアミド中5mol%の酢酸パラジウム、15mol%の $\text{PPh}_3$ 、および3当量の炭酸カリウムの存在下で、2.4当量の3, 4, 5-トリフルオロフェニルボロン酸とのSuzuki-Miyauraの交差カップリング反応を $90^\circ\text{C}$ にて8時間行って、化合物4を94%の収率で得た。次いで、化合物4を、 $0^\circ\text{C}$ ~室温にてテトラヒドロフラン中3当量の $\text{LiAlH}_4$ で還元し、次いで得られた化合物5を、 $0^\circ\text{C}$ にてテトラヒドロフラン中0.5当量の $\text{PBr}_3$ と1時間攪拌して、化合物6 (S体)を90%の収率で得た。なお、R体についても、同様の手順により調製した。

## 【0091】

<参考例2: 4級アンモニウム塩(化合物7)の合成>

## 【0092】

## 【化20】



## 【0093】

アセトニトリル (5 mL) 中の化合物 6 (S 体) (280 mg, 0.4 mmol)、ジブチルアミン (140  $\mu$ L, 0.8 mmol)、および炭酸カリウム (82 mg, 0.6 mmol) の混合物を、攪拌しながら 10 時間加熱還流した。得られた混合物を水中に注ぎ、そしてジクロロメタンで抽出した。有機層抽出物を硫酸ナトリウム上で乾燥させ、そして濃縮した。残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: メタノール/ジクロロメタン = 1:20) に付して精製し、化合物 7 (S 体) (247 mg, 0.33 mmol) を 83% の収率で得た。

## 【0094】

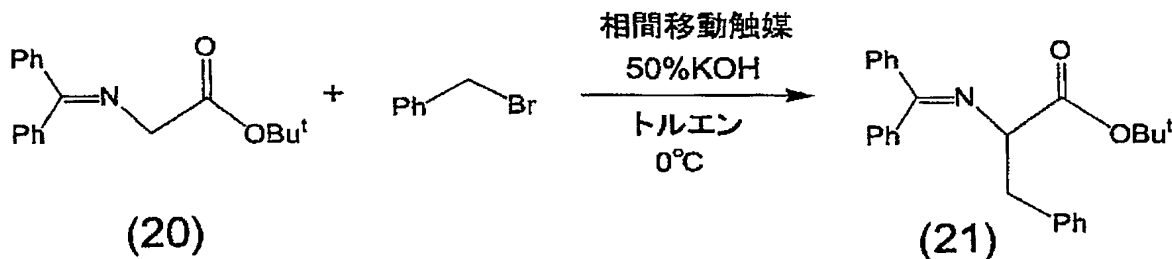
得られた化合物 7 (S 体) の NMR スペクトルは以下のとおりであった:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.97–7.95 (4H, m, Ar–H), 7.55–7.51 (2H, m, Ar–H), 7.27–7.23 (8H, m, Ar–H), 4.99 (2H, d,  $J=14.2$  Hz, Ar– $\text{CH}_2$ ), 3.74 (2H, d,  $J=13.9$  Hz, Ar– $\text{CH}_2$ ), 3.32 (2H, t,  $J=12.5$  Hz, N– $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_2$ ), 2.56 (2H, t,  $J=12.3$  Hz, N– $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_2$ ), 1.06–0.97 (6H, m,  $\text{CH}_3$ ), 0.71 (6H, t,  $J=6.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 0.23 (2H, bs,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150.95 (d,  $J_{\text{C-F}}=253$  Hz), 139.61 (ddd,  $J_{\text{C-F}}=253, 15, 15$  Hz), 138.31, 136.86, 134.64 (d,  $J_{\text{C-F}}=4$  Hz), 133.44, 131.13, 130.85, 128.31, 128.28, 127.66, 127.37, 123.34, 115.31–113.76 (m), 57.58, 57.37, 24.60, 19.32, 13.24。

## 【0095】

<実施例 1:  $\alpha$ -ベンジル化反応 1>

## 【0096】

## 【化 21】



## 【0097】

グリシン *tert*-ブチルエステルベンゾフェノンシッフ塩基 (化合物 20) (88.6 mg, 0.3 mmol)、化合物 20 に対して 0.05 モル% の、上記参考例 2 で得られた相間移動触媒 (化合物 7)、50% 水酸化カリウム水溶液 (1.0 mL)、およびトルエン (3.0 mL) を混合して、臭化ベンジル (43  $\mu$ g, 0.36 mmol) を 0°C にて滴下した。0°C にて 4 時間にわたり激しく攪拌した後、反応混合物を水に注ぎ、エーテルで抽出した。エーテル抽出物を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥して、減圧濃縮した。油状残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (エーテル/ヘキサン = 1/10 で溶出) に付し、(R)- $\alpha$ -フェニルアラニン *tert*-ブチルエステルベンゾフェノンシッフ塩基 (化合物 21) を得た。得られた生成物の光学純度を、HPLC にて分析した [Daicel Chiralcel OD; 溶離液: ヘキサン/2-プロパノール = 100:1、流速 0.5 mL/分; 保持時間: (R) 体 = 14.8 分、(S) 体 = 28.2 分]。

## 【0098】

得られた化合物 21 の収率および光学純度を表 1 に示す。

## 【0099】

<実施例 2:  $\alpha$ -ベンジル化反応 2>

化合物 20 に対して上記参考例 2 で得られた相間移動触媒 (化合物 7) の量を、0.01 モル% とし、反応時間を 26 時間としたこと以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、(R)- $\alpha$ -フェニルアラニン *tert*-ブチルエステルベンゾフェノンシッフ塩基 (化合物 21) を得た。得られた化合物 21 の収率および光学純度を表 1 に示す。

## 【0100】

<実施例 3:  $\alpha$ -ベンジル化反応 3>

化合物 20 に対して上記参考例 2 で得られた相間移動触媒 (化合物 7) の量を、0.005 モル% とし、反応時間を 26 時間としたこと以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、(R)- $\alpha$ -フェニルアラニン *tert*-ブチルエステルベンゾフェノンシッフ塩基 (化合物 21) を得た。得られた化合物 21 の収率および光学純度を表 1 に示す。

## 【0101】

<実施例 4:  $\alpha$ -ベンジル化反応 4>

参考例 2 で得られた相間移動触媒 (化合物 7) の他に、化合物 20 に対して 0.05 モル% のテトラブチルアンモニウムブロミド (TBAB) を助触媒として添加し、反応時間を 1.5 時間としたこと以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、(R)- $\alpha$ -フェニルアラニン *tert*-ブチルエステルベンゾフェノンシッフ塩基 (化合物 21) を得た。得られた化合物 21 の収率および光学純度を表 1 に示す。

## 【0102】

<実施例 5:  $\alpha$ -ベンジル化反応 5>

参考例 2 で得られた相間移動触媒 (化合物 7) の他に、化合物 20 に対して 0.025 モル% のテトラブチルアンモニウムブロミド (TBAB) を助触媒として添加し、反応時間を 1.5 時間としたこと以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、(R)- $\alpha$ -フェニルアラ

ラニンtert-ブチルエステルベンゾフェノンシッフ塩基（化合物21）を得た。得られた化合物21の収率および光学純度を表1に示す。

# 【0103】

＜実施例6： $\alpha$ -ベンジル化反応6＞

参考例2で得られた相間移動触媒（化合物7）の他に、化合物20に対して0.0167モル%のテトラブチルアンモニウムブロミド（TBAB）を助触媒として添加し、反応時間を2時間としたこと以外は実施例1と同様にして反応を行い、（R）-フェニルアラニンtert-ブチルエステルベンゾフェノンシッフ塩基（化合物21）を得た。得られた化合物21の収率および光学純度を表1に示す。

# 【0104】

【表1】

	参考例2で得た 相間移動触媒の 使用量 (モル%) *1	TBABの 使用量 (モル%) *1	反応時間 (時間)	化合物21の 収率 (%)	化合物21の 光学純度 (% ee)
実施例1	0.05	なし	4	87	99
実施例2	0.01	なし	26	41	97
実施例3	0.005	なし	26	29	94
実施例4	0.05	0.05	1.5	99	94
実施例5	0.05	0.025	1.5	91	95
実施例6	0.05	0.0167	2	91	96

\*1…使用した化合物20の量を基準とする

# 【0105】

表1に示されるように、本発明の方法（実施例1～6）によれば、（R）-フェニルアラニンtert-ブチルエステルベンゾフェノンシッフ塩基（化合物21）を優れた光学純度で製造することができることがわかる。さらに、助触媒としてTBABを併用する（実施例4～6）と、光学活性な化合物21の収率を高めることができるとともに、それに至る反応時間の短縮化も達成し得ることがわかる。

# 【産業上の利用可能性】

# 【0106】

本発明によれば、より単純な構造のキラル相間移動触媒を用いて、 $\alpha$ -アルキル- $\alpha$ -アミノ酸誘導体および $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジアルキル- $\alpha$ -アミノ酸誘導体の合成を容易かつより効率的に行うことができる。このようにして合成されるアミノ酸誘導体は、増強された特性を有するペプチドの設計において、および有効な酵素インヒビターとして、ならびに種々の生物学的活性を有する化合物の合成用のキラル構築物ブロックとして、特別な役割を果たす。したがって、本発明は、例えば新規な食品および医薬品の開発に有用である。

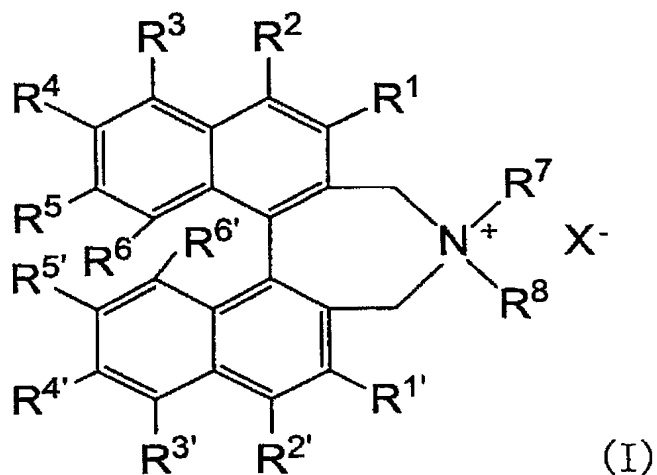
## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 より少ない工程で製造可能な、単純化された構造を有するキラル相間移動触媒の有効量を用いて、より効率良く光学活性な  $\alpha$ -アミノ酸誘導体を得ること。

【解決手段】 軸不斉を有する光学活性な 4 級アンモニウム塩を用いた  $\alpha$ -アミノ酸誘導体の製造方法が開示されている。本発明においては、特定構造を有するシッフ塩基に対し、所定量の以下の式 (I) で表される化合物：

## 【化 1】



を相間移動触媒として用いてアルキル化反応に付すことにより、光学活性な  $\alpha$ -アミノ酸誘導体を効率良く製造することができる。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 5 6 6 5 9
受付番号	5 0 4 0 0 3 3 4 4 1 0
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0 0 9 2
作成日	平成 1 6 年 3 月 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 6 年 3 月 1 日
-------	------------------

特願 2 0 0 4 - 0 5 6 6 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 1 4 2 7 2 ]

1. 変更新月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[ 変更理由 ]

新規登録

住 所

大阪府大阪市西区新町 1 丁目 1 番 1 7 号

氏 名

長瀬産業株式会社